

## VITRE TREMPEE POUR ISOLATION THERMIQUE

L'invention concerne un verre ou une vitre ayant subi une trempe chimique utilisable notamment dans le domaine de la cuisson domestique, en tant que porte  
5 de four (plus particulièrement fours dits « à pyrolyse »), poêle, cuisinière, pare-feu, insert de cheminée et plus généralement pour séparer deux atmosphères gazeuses aux températures différentes.

Le verre utilisé dans le domaine qui vient d'être décrit doit généralement pouvoir :

- 10 - résister à des températures élevées, notamment jusqu'à 530°C, le plus longtemps possible,
- résister à ce qu'une atmosphère chaude (notamment jusqu'à 530°C) se trouve d'un côté de la vitre alors qu'une atmosphère froide (notamment la température ambiante, c'est-à-dire généralement de 18 à 40°C) se  
15 trouve de l'autre côté,
- résister aux chocs thermiques tels que ceux décrits dans la norme EN60335-2-6, et notamment celui créé par une aspersion d'eau froide (par exemple 20°C) sur l'une de ses faces principales alors même que l'autre face est en contact avec une atmosphère chaude (par exemple  
20 530°C),
- résister aux chocs mécaniques,
- présenter une résistance mécanique suffisante compte tenu de son emploi, notamment lorsque l'on souhaite pouvoir utiliser la vitre comme porte sans utilisation d'un cadre pour la porter.

25 Cet ensemble de propriétés peut au moins en partie être apporté ou approché par des compositions particulières de verre ou céramique comme certains verres borosilicatés où certaines vitrocéramiques. Cependant ces compositions particulières présentent des coûts élevés.

Les verres trempés thermiquement ou chimiquement apportent une bonne  
30 résistance mécanique mais ils sont réputés se relaxer rapidement, ce qui signifie que l'avantage conféré par la trempe est trop vite perdu compte tenu des applications visées. De plus, la trempe chimique de certains verres est difficile à réaliser et non réellement envisagée compte tenu du faible coefficient de diffusion des ions concernés par la trempe chimique.

Selon l'invention, un verre (ou une vitre) particulier ayant subi une trempe chimique suffisamment prononcée de façon à ce que la profondeur d'échange ionique (ions alcalins) soit d'au moins 100  $\mu\text{m}$  et de façon à ce que la contrainte de surface soit d'au moins 200 MPa, convient dans le cadre des applications sus-  
5 mentionnées. Dans le cadre de l'invention, le verre de départ, c'est-à-dire avant la trempe chimique, doit présenter les caractéristiques suivantes :

- un point de viscosité (« strain point » en anglais, ce qui correspond à la température à laquelle la viscosité du verre est de  $10^{14,5}$  poises) d'au moins 550°C et de préférence d'au moins 570°C
- 10 - de préférence un coefficient d'interdiffusion des ions alcalins échangés à 400°C d'au plus  $9 \cdot 10^{-17} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ,
- de préférence un rapport du coefficient d'interdiffusion à 490°C des ions alcalins échangés sur le coefficient d'interdiffusion à 400°C des ions alcalins échangés d'au moins 20.

15 L'invention fait donc appel à un verre présentant un faible coefficient d'interdiffusion à 400°C des ions échangés. Selon l'invention, on peut même utiliser un verre présentant un faible coefficient d'interdiffusion à 490°C des ions échangés, notamment un verre dont le coefficient d'interdiffusion à 490°C des ions échangés est inférieur à  $2 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . De ce point de vue, l'invention va à contre-  
20 courant dans le domaine de la trempe chimique puisqu'elle fait appel à un verre présentant un faible coefficient d'interdiffusion des ions, ce qui traduit une faible aptitude à la trempe chimique, pour néanmoins le tremper chimiquement.

L'opération de trempe chimique est en elle-même connue dans son principe. On peut appliquer une technique de trempe chimique classique à  
25 l'invention en l'adaptant du fait que l'on utilise un verre au départ peu apte à la trempe chimique, et d'autre part en la menant suffisamment longtemps pour que les valeurs souhaitées de profondeur d'échange ionique et de contrainte de surface soient obtenues.

La trempe chimique modifie la surface du verre. Cependant le cœur reste  
30 inchangé, de sorte qu'après la trempe chimique, le point de viscosité à cœur est celui du verre avant la trempe chimique.

Avant le traitement par trempe chimique, le verre de départ doit contenir un oxyde d'alcalin. Cet oxyde peut être  $\text{Na}_2\text{O}$  ou  $\text{Li}_2\text{O}$ , et être présent dans le verre à

raison par exemple de 1 à 20% en poids. Le traitement de trempe chimique consiste à remplacer des ions alcalins initialement dans le verre par d'autres ions alcalins plus gros. Si l'oxyde initial est  $\text{Na}_2\text{O}$ , on applique une trempe chimique par traitement au  $\text{KNO}_3$ , de façon à remplacer au moins partiellement des ions  $\text{Na}^+$  par des ions  $\text{K}^+$ . Si l'oxyde initial est  $\text{Li}_2\text{O}$ , on applique une trempe chimique par traitement au  $\text{NaNO}_3$  ou au  $\text{KNO}_3$ , de façon à remplacer au moins partiellement des ions  $\text{Li}^+$  suivant le cas par des ions  $\text{Na}^+$  ou  $\text{K}^+$ . La trempe mène à un gradient de concentration en ions  $\text{K}^+$  ou  $\text{Na}^+$  perpendiculairement à au moins l'une des faces principales et décroissant à partir de ladite face principale.

10 Le verre de départ (avant trempe chimique) et le verre final (après trempe chimique) sont des verres minéraux à base de silice.

Le verre final est alcali-mixte, c'est-à-dire comprenant au moins deux oxydes d'alcalin différents (notamment du fait de la trempe chimique qu'il a subie). Il contient en général 50 à 80% de silice  $\text{SiO}_2$ . Il contient en général 5 à 30% d'oxyde d'alcalin de formule  $\text{M}_2\text{O}$  dans laquelle M est un alcalin comme Na, K ou Li. Avant la trempe chimique, le verre utilisé comprend la même quantité de silice et sensiblement la même quantité totale d'oxyde d'alcalin, la différence avec le verre final étant que le verre de départ peut ne contenir qu'un seul oxyde d'alcalin.

La trempe chimique produit un échange en ions alcalins, sans modifier la teneur totale molaire en oxyde d'alcalin.

Généralement, la trempe chimique est réalisée en plongeant le vitrage à traiter dans un bain chaud du sel choisi (généralement  $\text{NaNO}_3$  ou  $\text{KNO}_3$ ). Ce bain contient le sel concentré. La trempe chimique est généralement réalisée entre 380°C et 520°C, et de toute manière à une température inférieure à la température de ramollissement du verre à traiter. La trempe chimique produit un échange d'ions à la surface du verre traité sur une profondeur pouvant aller par exemple jusqu'à 300  $\mu\text{m}$ . Cet échange d'ion est à l'origine de gradients de concentration en ion alcalin. Généralement ce gradient se caractérise par une diminution de la concentration en ions apportés par la trempe chimique (généralement  $\text{K}^+$  ou  $\text{Na}^+$ ) à partir de la face principale et en direction du cœur du vitrage. Ce gradient existe entre la surface et par exemple une profondeur d'au plus 300  $\mu\text{m}$ .

La profondeur d'échange en ions  $\text{P}_e$  peut être déterminée

a) soit par 
$$P_e = \frac{\sqrt{\pi} \times M_v \times ev \times \Delta m}{32 \times a \times m_i}$$

dans laquelle

- $a$  représente le % molaire d'oxyde alcalin initial dans le verre (par exemple  $\text{Na}_2\text{O}$  ou  $\text{Li}_2\text{O}$ ),
- 5  $m_i$  représente la masse totale initiale (avant trempe) du verre en grammes,
- $M_v$  représente la masse molaire du verre en g/mole,
- $\Delta m$  représente la prise de poids du verre pendant la trempe en grammes,
- 10  $ev$  représente l'épaisseur du verre en micromètres,
- $P_e$  étant ainsi obtenu en micromètres,

- b) soit par un profil microsonde auquel cas elle est définie par la profondeur pour laquelle la teneur en ions apportés par la trempe est égale à celle de la
- 15 matrice verrière à 0,5% près.

On note par ailleurs que la trempe chimique confère à la vitre une résistance mécanique améliorée. Ceci la rend particulièrement apte à être utilisée avec des charnières (en tant que porte) directement intégrées dans la vitre, sans besoin d'un cadre porteur. On peut cependant prévoir de protéger tout de même

20 les bords de la vitre contre les chocs mécaniques, par exemple par un joint (non nécessairement porteur) en métal comme en aluminium ou en acier inoxydable. Un tel joint est placé en bordure de la vitre.

Le verre ou la vitre selon l'invention trouve une utilisation notamment comme paroi externe (généralement faisant partie d'une porte) de four à pyrolyse

25 ou poêle ou insert de cheminée. Dans le cas d'un four à pyrolyse, la vitre fait généralement partie d'une paroi (ce qui inclut les portes) comprenant au moins deux vitres parallèles et généralement au plus cinq vitres parallèles, et dans la plupart des cas trois vitres parallèles, lesdites vitres parallèles étant séparées par une lame d'air. La paroi comprenant la vitre selon l'invention peut être au moins

30 l'une d'elles et plus particulièrement celle en contact direct avec l'atmosphère interne du four, laquelle peut être portée entre 460 et 530°C. La paroi comprenant la vitre selon l'invention peut séparer l'intérieur du four à pyrolyse dont

l'atmosphère est généralement portée à une température allant de 460 à 530°C, de l'extérieur du four en contact avec l'air ambiant. Dans le cas des poêles et inserts de cheminée, la vitre est généralement seule pour isoler l'intérieur du poêle ou de la cheminée de l'atmosphère de la pièce. Dans ce cas, la vitre selon l'invention réalise elle-même une séparation entre une atmosphère chaude portée à une température allant de 300 à 530°C et une atmosphère froide constituée par l'air ambiant d'une pièce. On considère dans le cadre de la présente demande que l'air ambiant est à la température moyenne d'une pièce portée entre 18 et 40°C, notamment environ 20°C.

Compte tenu de l'utilisation envisagée, la vitre selon l'invention peut notamment généralement supporter au moins l'une des conditions suivantes sans se casser :

- a) chauffe à 500°C dans l'air au moins 300 heures, suivie d'une chauffe à 300°C pendant 1 heure, suivie immédiatement (ce qui signifie qu'on ne laisse pas la vitre se refroidir) d'une aspersion d'eau à 20°C,
- b) à 400°C dans l'air au moins 3 ans, suivi immédiatement (ce qui signifie qu'on ne laisse pas la vitre se refroidir) d'une aspersion d'eau à 20°C d'un côté de la vitre,
- c) l'une des faces principales étant en contact avec une première atmosphère gazeuse (neutre chimiquement vis-à-vis de la vitre, comme notamment de l'air) à une température allant de 350 à 530°C, l'autre face étant en contact avec une seconde atmosphère gazeuse (neutre chimiquement vis-à-vis de la vitre, comme notamment de l'air) à une température inférieure d'au moins 50°C, voire d'au moins 100°C par rapport à la température de la première atmosphère gazeuse, ces conditions étant maintenues pendant au moins 2 heures et suivies d'une aspersion immédiate d'eau à 20°C sur le côté ayant été en contact avec l'atmosphère la plus chaude. La température de la seconde atmosphère gazeuse peut être celle de l'air ambiant d'une pièce.
- d) dans un vitrage comprenant plusieurs vitres parallèles (par exemple 2 ou 3 ou 4 ou 5 vitres), la vitre selon l'invention étant en association avec d'autres vitres parallèles à elle, les différentes vitres étant séparées par des lames d'air, et ce de façon à ce que ledit vitrage sépare une

première atmosphère (neutre chimiquement vis-à-vis de la vitre, comme notamment de l'air) à une température allant de 350 à 530°C, d'une seconde atmosphère gazeuse (neutre chimiquement vis-à-vis de la vitre, comme notamment de l'air) à une température inférieure d'au moins 50°C, voire d'au moins 100°C par rapport à la température de la première atmosphère gazeuse, ces conditions étant maintenues pendant au moins 2 heures et suivies d'une aspersion immédiate d'eau à 20°C sur le côté ayant été en contact avec l'atmosphère la plus chaude. Dans cette application, la vitre selon l'invention peut se trouver en contact avec l'atmosphère la plus chaude. Dans cette application, toutes les vitres peuvent être selon l'invention. La température de la seconde atmosphère gazeuse peut être celle de l'air ambiant d'une pièce.

La vitre selon l'invention peut avoir une épaisseur allant de 2 à 7 mm. L'invention est plus particulièrement applicable aux vitres ayant une épaisseur allant de 2,8 à 5 mm, notamment environ 3 mm. La vitre est généralement plane.

Le verre ou la vitre selon l'invention peut être compris(e) dans une porte, notamment comprenant des charnières directement intégrées dans ladite vitre. Le verre ou la vitre ou la porte selon l'invention peut être compris(e) dans une cuisinière ou pare-feu ou insert de cheminée ou poêle ou four notamment du type à pyrolyse. De façon plus générale, le verre ou la vitre selon l'invention peut servir pour séparer deux atmosphères gazeuses aux températures différentes, la première étant à une température allant de 300 à 530°C, la seconde étant à une température inférieure d'au moins 50°C par rapport à la première, voire d'au moins 100°C par rapport à la première, voire à la température ambiante, et ce avec des risques atténués de casse grâce à la bonne résistance aux chocs thermiques.

L'aptitude d'une vitre à se prêter à l'usage visé par la présente invention peut notamment être déterminé en la soumettant à des cycles répétés de chauffage à 500°C ou 400°C suivi d'un choc thermique à 400°C par une aspersion d'eau à 20°C sur un côté de la vitre, jusqu'à rupture de la vitre. Plus la vitre supporte de cycles, plus elle est apte à l'usage visé. La vitre selon la présente invention peut supporter au moins 50 de ces cycles, voire au moins 100 cycles, voire au moins 200 cycles.

Lorsque la durée de telles déterminations est particulièrement long, on peut estimer la durée à partir d'un calcul fondé sur des mesures réalisées à plus haute température pour accélérer le test. Par exemple, on peut estimer une durée de tenue à 400°C à partir de tests réalisés à 500°C. Pour ce faire, l'inventeur a trouvé  
5 que l'on pouvait utiliser la formule suivante :

Durée estimée pour 400°C = Durée mesurée à 500°C .  $CD_{500}/CD_{400}$   
dans laquelle  $CD_{500}$  est le coefficient d'interdiffusion à 500°C des ions alcalins échangés et  $CD_{400}$  est le coefficient d'interdiffusion à 400°C des ions alcalins échangés. Cette approximation a été utilisée pour l'exemple 2.

10 Dans les exemples qui suivent, on a utilisé les appellations ou abréviations suivantes :

- Pe : profondeur d'échange en ions alcalins suite à la trempe chimique,
- Cs : contrainte de surface,
- SP : point de viscosité,
- 15 -CD : coefficient d'interdiffusion des ions alcalins échangés,
- $CD_{490}$  : coefficient d'interdiffusion à 490°C des ions alcalins échangés,
- $CD_{400}$  : coefficient d'interdiffusion à 400°C des ions alcalins échangés,
- Tt : Température de la trempe chimique
- Dt : durée de la trempe chimique
- 20 -nbre cycles : nombre de cycles 500°C/aspersion d'eau à 20°C pour obtenir la rupture de la vitre.

Pour les exemples, on a utilisé les techniques de mesure suivantes :

- profondeur d'échange : mesure par prise de poids (équation a), avant et après trempe chimique
- 25 -contrainte de surface : mesure par stratoréfractomètre (appareil notamment décrit dans la thèse de C. Guillemet « Thèse de Docteur Ingénieur », Faculté des sciences, Paris (1968)).

### **EXEMPLES**

30 On a utilisé les verres de marque Solidion, Planilux et CS77 commercialisés par Saint-Gobain Glass France.

Le Tableau 1 donne les valeurs de point de viscosité SP (« Strain Point »), ainsi que les valeurs des coefficients d'interdiffusion CD de ces verres pour les températures utilisées dans les exemples.

	SP	CD	CD <sub>490</sub> /CD <sub>400</sub>
Solidion	500°C	à 400°C : $4,5.10^{-15} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ à 460°C : $2,3.10^{-14} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ à 490°C : $4,5.10^{-14} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ à 500°C : $5,8.10^{-14} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$	10,5
Planilux	505°C	à 400°C : $1,0.10^{-16} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ à 460°C : $1,3.10^{-15} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ à 490°C : $3,4.10^{-15} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ à 500°C : $4,5.10^{-15} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$	38,0
CS77	585°C	à 400°C : $3,8.10^{-17} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ à 460°C : $4,3.10^{-16} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ à 490°C : $9,35.10^{-16} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ à 500°C : $1,4.10^{-15} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$	24,5

Tableau 1

#### Préparation des échantillons pour les exemples :

On prend des vitres faites de chacun de ces verres, de dimension 300 × 200 × e, e étant l'épaisseur des vitres testées. Les arêtes de ces vitres sont  
 10 façonnées avec une bordeuse à bande de référence P180Y, commercialisée par 3M. On trempe les vitres dans un bain de KNO<sub>3</sub> porté à la température Tt, pendant une durée Dt. Ce traitement met la couche superficielle des verres en compression, ce qui les renforce.

Le taux de renforcement des vitres peut être caractérisé par la mesure de  
 15 leur contrainte de compression de surface Cs, et de leur profondeur échangée Pe. Plus ces 2 paramètres sont élevés et plus le renforcement est important.

Toutes les vitres ont été trempées chimiquement de façon à obtenir une  
 profondeur d'échange Pe égale à 150 µm pour chacune d'elles, ce qui correspond  
 aux traitements indiqués dans les trois premières lignes du Tableau 2. Cs a été  
 20 mesuré optiquement au réfractomètre et Pe a été mesuré par la différence de

poids avant et après trempe. Deux essais, CS77 (A) et CS77 (B) ont été réalisés avec le CS77 pour déterminer l'influence de la durée de la trempe chimique et donc de la profondeur d'échange.

	e	Tt	Dt	Cs	Pe
Solidion	3 mm	460°C	17 heures	450 MPa	178 µm
Planilux	2,8 mm	460°C	300 heures	370 MPa	180 µm
<b>CS77 (A)</b>	<b>2,8 mm</b>	<b>490°C</b>	<b>360 heures</b>	<b>350 MPa</b>	<b>176 µm</b>
CS77 (B)	2,8 mm	490°C	24 heures	345 Mpa	45 µm

5

Tableau 2

A l'issu de ces traitements de trempe chimique, les vitres en CS77 sont donc les moins renforcées.

10

#### Exemple 1 : Poêle à 500°C puis 400°C

Les échantillons renforcés chimiquement sont ensuite soumis à une répétition des cycles suivants : chauffe à 500°C pendant 2 heures, suivie d'une chauffe à 400°C pendant une heure suivie immédiatement d'une aspersion d'eau froide (20°C) d'un côté de la vitre. Les cycles sont répétés jusqu'à rupture des vitres. Le Tableau 3 indique le nombre minimum de cycles que les vitres ont supportés avant casse.

15

	Nombre de cycles
Solidion	4
Planilux	7
<b>CS77 (A)</b>	<b>250</b>
CS77 (B)	35

Tableau 3

**Exemple 2 : Simulation d'un Poêle Domestique à 400°C**

A partir des résultats de l'exemple précédent, on simule (utilisation de la formule précédemment donnée) le comportement des vitres équipant un poêle fonctionnant de manière continue à 400°C. Le Tableau 4 indique le temps minimum de chauffe à partir duquel se produisent des casses lorsque les vitres chaudes (400°C) sont aspergées d'eau froide (20°C).

	temps de chauffe avant casse au choc thermique (estimation pour 400°C)
Solidion	103 heures (soit 4,3 jours)
Planilux	630 heures (soit 26 jours)
CS77 (A)	18421 heures (soit 2,1 ans)

**Tableau 4**

**REVENDICATIONS**

1. Verre présentant un gradient de concentration en ions alcalins à partir de sa surface sur une profondeur d'échange d'au moins 100  $\mu\text{m}$ , une  
5 contrainte de surface d'au moins 200 MPa, et un point de viscosité à cœur d'au moins 550°C.
2. Verre selon la revendication précédente, caractérisé en ce qu'il présente un coefficient d'interdiffusion des ions alcalins échangés à 400°C d'au plus  $9.10^{-17} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ .
- 10 3. Verre selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le rapport du coefficient d'interdiffusion à 490°C des ions alcalins échangés sur le coefficient d'interdiffusion à 400°C des ions alcalins échangés est d'au moins 20.
- 15 4. Verre selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le coefficient d'interdiffusion à 490°C des ions alcalins échangés est inférieur à  $2.10^{-15} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ .
5. Verre selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le point de viscosité à cœur est d'au moins 570°C.
- 20 6. Verre selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que les ions d'échange sont choisis parmi  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{K}^+$ .
7. Verre selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la profondeur d'échange des ions alcalins est au plus de 300  $\mu\text{m}$ .
8. Verre selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il est conforme à la norme EN60335-2-6.
- 25 9. Vitre comprenant le verre de l'une des revendications précédentes.
10. Vitre selon la revendication précédente caractérisé en ce que son épaisseur va de 2 à 7 mm.
11. Vitre selon la revendication précédente caractérisé en ce que son épaisseur va de 2,8 à 5 mm.
- 30 12. Porte comprenant le verre ou la vitre de l'une des revendications précédentes.
13. Porte selon la revendication précédente comprenant des charnières directement intégrées dans ladite vitre.

14. Porte selon l'une des revendications de porte précédentes, caractérisé en ce que la bordure de la vitre est protégée par un joint.
15. Cuisinière ou pare-feu ou insert de cheminée comprenant le verre ou la vitre ou la porte de l'une des revendications précédentes.
- 5 16. Four comprenant une porte de l'une des revendications de porte précédentes.
17. Four selon la revendication précédente, caractérisé en ce qu'il est du type à pyrolyse.
- 10 18. Poêle comprenant une porte de l'une des revendications de porte précédentes.
19. Utilisation d'une vitre selon l'une des revendications de vitre précédentes pour séparer deux atmosphères gazeuses aux températures différentes, la première étant à une température allant de 300 à 530°C, la seconde étant à une température inférieure d'au moins 50°C par rapport à la première.
- 15 20. Utilisation selon la revendication précédente, caractérisé en ce que la seconde est à une température inférieure d'au moins 100°C par rapport à la première.
- 20 21. Utilisation selon la revendication précédente, caractérisé en ce que la seconde atmosphère est à la température ambiante.